

05;07;11;12

Влияние параметров лазерного распыления на ориентацию буферного слоя оксида церия на сапфире и свойства сверхпроводящей пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

© П.Б. Можаяев, Г.А. Овсянников, Й.Л. Скотт

Институт радиотехники и электроники, РАН,
103907 Москва, Россия

Датский технический университет, Люнгбю, ДК-2800, Дания

(Поступило в Редакцию 27 мая 1997 г. В окончательной редакции 14 октября 1997 г.)

Исследовано влияние параметров лазерного распыления на кристаллические свойства буферных слоев CeO_2 , выращенных на сапфировой подложке ориентации $(1\bar{1}02)$, и на свойства сверхпроводящих тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Показано, что в зависимости от условий напыления наблюдается рост ориентаций (100) и (111) CeO_2 . Изменяя температуру нагревателя, давление в камере и плотность энергии лазерного луча на мишени, удается получить одноориентированный буферный слой желаемой ориентации.

Введение

Сочетание сапфировой подложки с ориентацией $(1\bar{1}02)$ (r -ориентация) и буферного слоя CeO_2 выглядит одним из наиболее многообещающих вариантов для получения эпитаксиальных пленок ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO). Кубическая решетка CeO_2 с постоянной 0.541 nm хорошо соответствует постоянным решеткам YBCO (расогласование по осям a , b и c составляет соответственно 0.15 , 1.4 и 1.7%), что обеспечивает эпитаксиальный рост YBCO. Напыление буферного слоя CeO_2 на сапфире, реализованное методами лазерного распыления [1], электронно-лучевого напыления [2,3] и ВЧ распыления [3,4], обеспечивает плотную монолитную пленку, исключая химическое взаимодействие алюминия подложки с пленкой YBCO, которое обычно подавляет сверхпроводимость. Высокие диэлектрические свойства сапфира делают данную комбинацию одной из наиболее перспективных для изготовления микроволновых сверхпроводниковых элементов и устройств. Известно, однако, что CeO_2 на сапфире может расти как в ориентации (100) , так и (111) , причем две эти ориентации зачастую сосуществуют [3,5,6].¹ Изменяя свойства поверхности сапфира химической обработкой, авторам [3] удавалось получать несмешанные ориентации (111) и (100) CeO_2 . Отмечалось существование в буферном слое CeO_2 ориентации (111) двух доменных подсистем со взаимной разориентацией в плоскости (111) около 30° [3,5]. Указывалось, что формирование пленки ориентации (111) CeO_2 было вызвано образованием на поверхности подложки фазы AlO_x с недостатком кислорода. Влияние условий роста при катодном распылении на содержание ориентации (111) CeO_2 отмечалось в работе [6]. В данной работе нами исследована структура буферных слоев CeO_2 на сапфире, полученных при различных условиях лазерного распыления, и изучены

структурные и электрофизические параметры пленок YBCO выращенных методом лазерного распыления на буферных слоях CeO_2 на сапфире, имеющих различные ориентацию и структуру.

Экспериментальные процедуры

Для напыления YBCO и CeO_2 использовалась установка лазерного распыления [8]. Был использован эксимерный лазер KrF (длина волны излучения 248 nm) с плотностью энергии на мишени до 3 J/cm^2 . Луч лазера перемещался по поверхности керамической мишени стехиометрического состава $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{CeO}_2)$ с помощью поворотного зеркала и двух моторов. Давление в камере поддерживалось постоянным в диапазоне $0.03\text{--}1 \text{ mbar}$. Подложка размещалась на расстоянии 42.5 mm от мишени на нагреваемом галогенной лампой подложкодержателе. Температура подложкодержателя во время напыления контролировалась термпарой и поддерживалась постоянной с точностью 1°C в диапазоне $750\text{--}900^\circ\text{C}$. Для улучшения термического контакта с нагревателем подложка приклеивалась к подложкодержателю серебряной пастой. По окончании напыления CeO_2 подложка охлаждалась с максимальной скоростью до комнатной температуры; после напыления YBCO охлаждение выполнялось в три этапа: с максимальной скоростью при давлении напыления до температуры 400°C , в кислороде при атмосферном давлении в течение 2 h до 350°C и с максимальной скоростью до комнатной температуры. Толщины напыленных пленок составили 16 nm для буферного слоя CeO_2 и 60 nm для пленки ВТСП.

Структура полученных пленок исследовалась методами рентгеновской дифрактометрии ($\Theta/2\Theta$ - и Θ -сканирование). Для оценки доли ориентации (111) в буферном слое использовался параметр IR , равный отношению интенсивностей пиков (111) и (200) дифрактограммы $\Theta/2\Theta$ -сканирования $IR = I(111)/I(200)$. Параметр

¹ В работе [7] сообщалось о высоких электрических параметрах пленок, выращенных на буферном слое CeO_2 смешанной ориентации, несмотря на некоторое ухудшение кристаллической структуры пленки.

решетки с YBCO пленки вычислялся по положениям пиков семейства (00*l*) YBCO на дифрактограммах $\Theta/2\Theta$ -сканирования, параметр кубической решетки CeO_2 вычислялся по пику (200) с использованием пика сапфира (1102) в качестве стандарта [9]. Качество YBCO пленок оценивалось по полуширине пика (005) $\Theta/2\Theta$ -сканирования $\Delta(2\Theta)_{(005)}$ и Θ -сканирования $\text{FWHM}_{(005)}$, качество пленок CeO_2 оценивалось по ширине пика (200) $\Theta/2\Theta$ -сканирования $\Delta(2\Theta)_{(200)}$. Для YBCO пленок проводился расчет напряжений в пленке по системе пиков (00*l*) с учетом инструментального уширения. Искомым значением относительного разброса межплоскостного расстояния (напряжения) пленки

$$\Delta d/d = -(\Delta(2\Theta))_{\text{volt}} \text{tg } \Theta \quad (1)$$

полагалось обеспечивавшее наименьший разброс толщины пленки t , вычисляемой по формуле

$$t = \lambda / ((\Delta(2\Theta))_{\text{th}} \cos \Theta) \quad (2)$$

для каждого пика (00*l*) толщины пленки [10]. В приведенных формулах Θ — угол брэгговской дифракции; d — межплоскостное расстояние; $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ — длина волны излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$; $(\Delta(2\Theta))_{\text{th}}$ и $(\Delta(2\Theta))_{\text{volt}}$ — вклады в уширение пиков, вызванные соответственно малой толщиной пленки и напряжениями в пленке; Δd — вариация постоянной решетки по толщине пленки. При определении вкладов пиков учитывался неаддитивный характер их вхождения в наблюдаемое уширение $\Delta(2\Theta)$. Вычисленная толщина при найденном значении напряжения была в хорошем соответствии с определенной по известной скорости напыления для всех изученных образцов. Поверхности пленок изучались на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Для наблюдения непроводящих буферных слоев пленки запялялись тонким (менее 2) слоем платины. Электрические свойства пленок YBCO (критическая температура T_c , ширина перехода в сверхпроводящее состояние ΔT_c) определялись из зависимости сопротивления пленки от температуры.

Результаты

На рисунке приведены дифрактограммы $\Theta/2\Theta$ -сканирования буферного слоя CeO_2 на сапфире r -ориентации, напыленного при трех различных температурах. Увеличение температуры напыления при постоянных других параметрах лазерного распыления уменьшает содержание ориентации (111); при температуре 825°C пик (111) практически пропадает. Увеличение толщины буферного слоя при сохранении условий напыления приводит к заметному увеличению IR . При этом на микрофотографиях, полученных с помощью растрового электронного микроскопа, на поверхности пленок CeO_2 , наблюдаются частицы неправильной формы, плотность которых на поверхности растет с понижением температуры (с менее чем 10^7 cm^{-2} при 825°C до $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ при 775°C),

Таблица 1. Напыление буферного слоя CeO_2 на сапфировую подложку r -ориентации методом лазерного распыления (толщина пленок 20 nm)

Образцы	$T, ^\circ\text{C}$	p, mbar	$I, \text{J/cm}^2$	IR	$a_{(200)}$	$\Delta(2\Theta)_{(200)}$
A002, A003	775	0.06	1.1	0.55	5.421	0.8
A006, A007	800	0.06	1.1	0.12	5.410	0.63
A010	825	0.06	1.1	0.08	5.412	0.55
A013, A016	800	0.06	0.55	117	(5.447)	4.64
A017, A019	800	0.03	0.55	0.12	5.413	0.57
A024	800	0.11	1.1	0.18	5.406	0.5
A026,	825	0.03	1.1	0.85	5.409	0.42
A028*						

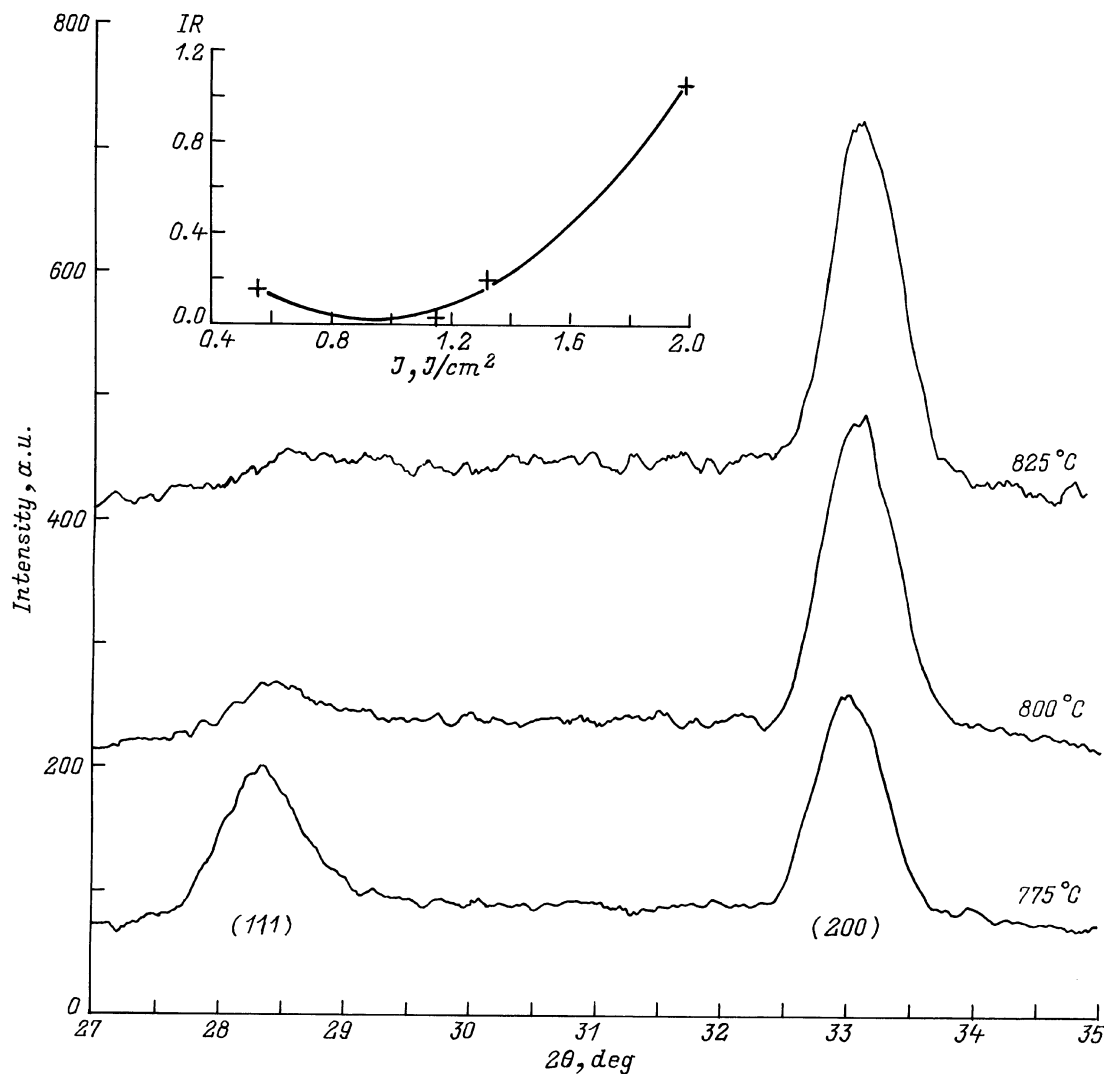
*Толщина пленки 33 nm.

что позволяет предположить, что частицы представляют собой кристаллиты CeO_2 ориентации (111).

В табл. 1 приведены параметры буферного слоя при изменении давления в камере, температуры подложки и плотности энергии луча на поверхности мишени. При давлении 0.06 mbar и низкой плотности энергии ориентация (111) CeO_2 превалирует. Рост плотности энергии до 1 J/cm^2 , так же как и уменьшение давления, приводит к уменьшению IR . Однако при дальнейшем повышении плотности энергии доля ориентации (111) вновь возрастает (вставка на рисунке).

Измеренная постоянная решетки буферного слоя (табл. 1) для образцов с значительной долей пленки ориентации (111) несколько превышает известное из литературы значение. При этом повышению IR сопутствует как увеличение постоянной решетки, так и рост уширения пика (200), что, вероятно, связано с увеличением дефектности пленки. Уширение пика (200) пленок с постоянной решетки, близкой к табличной, составляет 0.05–0.06 nm, и вызывается в основном конечной толщиной пленки: толщина пленки 20 nm обеспечивает уширение 0.5° в соответствии с формулой (2). Увеличение давления кислорода при напылении до 0.11 mbar сопровождается уменьшением постоянной решетки и возрастанием структурного совершенства пленки. Такое поведение предполагает недостаток кислорода в буферных слоях, содержащих ориентацию (111) и напыленных при низком давлении кислорода в камере. Это явление хорошо согласуется с выводами [3] о зарождении ориентации (111) при обеднении кислородом поверхности сапфира, однако в нашем случае параметры напыления, приводящие к недостатку кислорода в растущей пленке, действуют в течение всего времени напыления, что объясняет наблюдаемое увеличение содержания ориентации (111) при увеличении толщины пленки.

В качестве механизма влияния условий напыления на ориентацию растущей пленки может быть предложено изменение скорости реакции окисления атомов церия на поверхности подложки. Для термодинамически равновесных процессов интенсивность окисления определяется давлением кислорода и температурой на поверхности подложки. Рост температуры или повышение



Дифрактограммы $\Theta/2\Theta$ -сканирования буферных слоев CeO₂ на сапфире ориентации (1102), напыленных методом лазерного распыления при различных температурах подложки. Давление кислорода в камере 0.06 mbar, плотность энергии лазера на мишени 1.1 J/cm². На вставке зависимость доли буферного слоя ориентации (111) от плотности энергии лазера на мишени. Давление кислорода в камере 0.03 mbar, температура подложки 780 °C.

давления приводят к более полному окислению растущей пленки и способствуют формированию ориентации (100). Аналогичный результат сообщался в [11], где повышение давления кислорода при лазерном напылении ZrO₂, стабилизированного иттрием на сапфир позволило изменить ориентацию получаемой пленки с (111) на (100). В использованной нами геометрии лазерного распыления подложка находится на границе области интенсивного свечения распыленного материала (факела). При этом пленка растет в условиях бомбардировки распыленным материалом, частицы которого имеют значительную энергию. Повышение плотности энергии лазера на мишени увеличивает энергии, с которыми атомы и молекулы приходят на подложку, повышая тем самым эффективную температуру на поверхности подложки. Понижение давления в камере при некоторых значениях плотности энергии на мишени приводит к аналогичному эффекту, уменьшая рассеяние атомов и

молекул на пути от мишени к подложке. Оба явления, интенсифицируя окисление, подавляют формирование ориентации (111). Изменение давления в камере, с одной стороны, увеличивает давление кислорода и, с другой стороны, уменьшает энергии приходящих частиц. Этим могут объясняться наблюдаемое возрастание *IR* и одновременное уменьшение постоянной решетки и ширины пика (200) при повышении давления до 0.11 mbar (табл. 1). Увеличение плотности энергии лазера на мишени ведет не только к возрастанию эффективной температуры на подложке, но и к быстрому возрастанию скорости напыления, что, с одной стороны, увеличивает толщину пленки при прежнем числе импульсов и, с другой стороны, приводит к неполному окислению приходящих на подложку атомов Ce. Как первый, так и второй эффекты увеличивают содержание ориентации (111) буферного слоя (вставка на рисунке).

Таблица 2. Напыление $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ на буферный слой CeO_2 на сапфировой подложке методом лазерного распыления

Образец	$T_H, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{O}_2}, \text{mbar}$	$I, \text{J}/\text{cm}^2$	T_{c0}, K	$\Delta T_c, \text{K}$	$c_{(005)}$	$\text{FWHM}_{(005)}$	$\Delta d/d$
A019	750	0.8	1.2	85.3	1.3	11.668	0.87	0.001
A017	800	0.8	1.2	88.9	0.9	11.667	0.65	<0.0001
A007	825	0.8	1.2	88.2	1.2	11.666	0.75	0.0009
A025	800	0.8	0.8	85.6	1.8	—	—	—
A026	800	0.8	1.8	88.8	0.8	11.665	0.76	<0.0001

Следует заметить, что процесс лазерного распыления не является термодинамически равновесным, так как основная масса напыляемого материала приходит на подложку за очень небольшое время после импульса. При столь высоких потоках давление кислорода у поверхности подложки не постоянно и в течение нескольких миллисекунд после импульса ниже, чем давление в камере. Возможно, этим объясняется присутствие кристаллитов ориентации (111) в пленках, полученных лазерным распылением, так как в работах [2,4] близкие к использованным нами давления и средние скорости напыления в режиме катодного ВЧ распыления обеспечивали чисто (100)-ориентированные пленки при той же температуре подложки.

Напыление YBCO на буферный слой CeO_2 на сапфире оптимизировалось по температуре и плотности энергии лазерного луча на мишени (табл. 2). Температура обращения сопротивления в нуль и ширина перехода в сверхпроводящее состояние (по уровням 0.1–0.9 сопротивления выше перехода) имели наилучшие значения при температуре напыления 800°C . С ростом температуры подложки постоянная решетки с YBCO уменьшается, что можно связать с большим насыщением пленки кислородом в процессе роста. Однако полуширина пика (005), измеренная методом Θ -сканирования, имеет минимум около 800°C , указывая на связь между ухудшением сверхпроводящих параметров пленки и увеличением беспорядка в кристаллической решетке. Выполненная оценка напряжений в пленке по системе пиков (001) показывает минимальное значение для температуры 800°C . Для этой температуры уширение пиков может быть полностью объяснено влиянием малой толщины пленки. По-видимому, снижение критической температуры при повышении температуры выше 800°C связано с внесением дополнительного беспорядка в кристаллическую решетку. Повышение плотности энергии на мишени влияет на параметры пленки аналогично повышению температуры: постоянная решетки с уменьшается, свидетельствуя о дальнейшем насыщении решетки кислородом, а полуширина кривой качания возрастает, указывая на увеличение дефектности пленки. Зависимости электрических параметров пленки от плотности энергии на мишени имеют колоколообразный характер с оптимумом около $1.5 \text{ J}/\text{cm}^2$. Понижение плотности энергии на мишени ниже порога абляции ($1.2 \text{ J}/\text{cm}^2$) приводит к резкому ухудшению сверхпроводниковых свойств пленки, что может быть связано с неоднородным

распылением мишени и нестехиометрическим составом получаемой пленки. Сопоставление полученных сверхпроводящих параметров пленок с результатами исследования буферных слоев показывает, что критические температуры пленок на буферных слоях с различным IR различаются слабо, что согласуется с результатами [3,7]. Таким образом, для исследованных буферных слоев электрофизические и структурные свойства пленок YBCO зависели в основном от параметров напыления. Наилучшие сверхпроводниковые свойства наблюдались у пленок с лучшим кристаллическим качеством.

Выводы

Нами исследовано влияние параметров лазерного распыления на кристаллические свойства буферных слоев CeO_2 на подложке сапфира r -ориентации и на электрофизические свойства сверхпроводящих тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Показано, что формирование ориентации (111) буферного слоя связано с недостатком кислорода в осаждаемой пленке, на что указывают увеличенная постоянная решетки и ширина пиков пленок, напыленных при низком давлении кислорода. Зарождение кристаллитов ориентации (111), по-видимому, может происходить во время роста пленки, что может объясняться недостатком кислорода в растущей пленке. Свойства пленок YBCO больше зависят от параметров напыления, чем от структуры буферного слоя. Наилучшие электрофизические свойства были получены в пленках с наименьшим содержанием дефектов и уровнем напряжений. На формирование пленок основное влияние, по-видимому, оказывают эффективная температура подложки и давление кислорода у ее поверхности. На первую влияет температура нагревателя, энергия лазерного импульса, давление газовой смеси в камере и геометрическое расположение подложки. Второй параметр определяется газовым составом атмосферы при напылении и, вероятно, потоком материала на подложку.

Авторы выражают благодарность Ф. Кра за помощь в наблюдениях на растровом микроскопе, И.М. Котелянскому и И.К. Бдикину за полезное обсуждение результатов.

Данная работа поддержана частично Российским фондом фундаментальных исследований, Российской государственной программой "Современные проблемы физики конденсированного состояния" (отделение "Сверх-

проводимость”), программами ИНТАС и ИНКО-Коперникус ЕС и Датской исследовательской академией.

Список литературы

- [1] *Denhoff M.W., McCaffrey J.P.* // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 70. N 7. P. 3986–3988.
- [2] *Maul M.* et al. // Physica B. 1994. Vol. 194–196. P. 2285–2286.
- [3] *Котелянский И.М.* и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1994. Т. 7. № 7. С. 1306–1311.
- [4] *Owens J.M.* et al. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 1995. Vol. 5. N 2. P. 1650–1660.
- [5] *Zaitsev A.G., Kutzner R., Woerdenweber R.* // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67. N 18. P. 2723–2725.
- [6] *Face D.W., Small R.J., Wilker C.W.* // Proc. ISEC'93. 1993. P. 297–298.
- [7] *Zaitsev A.G.* et al. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 1997. Vol. 7. N 2. P. 1482.
- [8] *Можяев П.Б.* и др. // Сверхпроводимость: Физика, химия, техника. 1995. Т. 8. С. 288–298.
- [9] *Raven M.S.* et al. // Supercond. Sci. Technol. 1994. Vol. 7. N 7. P. 462–466.
- [10] *Gong J.P.* et al. // Phys. Rev. 1994. Vol. B.50. N 5. P. 3280–3288.
- [11] *Wu X.D., Muenchausen R.E.* // Modern Phys. Lett. B. 1991. Vol. 5. N 19. P. 1267–1273.